Ueber das

γ-Aethylcaprodeltalacton

und

γ-Benzylcaprodeltalacton.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät.

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

vorgelegt von

CONSTANTIN CHRIST

aus Rottenburg am Neckar.

STRASSBURG.

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel).

1889.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich hiermit für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank aus.

Schon im Jahre 1874 gelangte Fittig[1] gelegentlich seiner Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsprodukte, Peperinsäure und Piperidin, durch Einwirken von kohlensaurem Natrium in der Kälte auf das Tetrabromid der Peperinsäure, zu einer neutralen gebromten Verbindung, die Fittig mit dem Namen Dibrompiperinid bezeichnete.

Diese merkwürdige Reaktion gab Fittig die Veranlassung zu seinen umfassenden Untersuchungen über die ungesättigten Säuren. Hierbei zeigte sich, dass nur diejenigen gebromten Säuren beim Erwärmen mit Wasser, leichter mit kohlensaurem Natrium, unter Abspaltung von Bromwasserstoff resp. Bromnatrium in neutrale Körper mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molekül übergehen, die das Bromatom in der sogenannten γ-Stellung, d. h. am dritten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe an gerechnet, enthalten, während eine andere Reihe gebromter Säuren, in denen das Bromatom in

[1] Annalen 172, 134.

der β-Stellung sich befindet, in Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfällt. In beiden Fällen verbindet sich das Bromatom mit dem Wasserstoff der Carboxylgruppe resp. mit dem Natrium des zuerst gebildeten Natriumsalzes zu Bromnatrium; während aber im letzteren Falle das ungesättigt gewordene Sauerstoffatom sich mit dem in der Carboxylgruppe enthaltenen Kohlenstoffatom sättigt und dadurch die Loslösung des Kohlenstoffatoms in Form von Kohlensäure bewirkt, entsteht im ersteren Falle ein neutraler Körper durch Verbindung des entsprechenden Sauerstoffatoms mit dem durch Austritt des Bromatoms ungesättigt gewordenen Kohlenstoffatom.

Fittig bezeichnete diese neutralen Körper mit dem Gruppennamen «Lactone».

Durch die Auffindung der einfachsten Repräsentanten der Lactongruppe hat Fittig volles Licht über deren Constitution verbreitet. Abgesehen von dem Butyrolacton, das von seinem Entdecker Saytzeff bekanntlich für den Aldehyd der Bernsteinsäure gehalten wurde, war das von Fittig und Bredt[1] gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Brenzterebinsäure im Jahre 1879 erhaltene Isocaprolacton das erste Lacton der Fettkörperreihe.

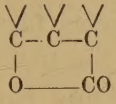
Bald darauf reihten sich an dieses Lacton noch verschiedene andere, wie das Valerolacton, Caprolacton und das Heptolacton.

Im Laufe zahlreicher weiterer Untersuchungen hat Fittig mit Evidenz nachgewiesen, dass diese neutralen Körper Derivate von Oxysäuren sind, in denen die

---

[1] Annalen 200, 58, 259.

Hydroxylgruppe sich in der γ-Stellung befindet. Diese γ-Oxysäuren sind sehr unbeständig, spalten ein Molekül Wasser ab, und es bildet sich ein Ring von vier Kohlenstoffatomen, der durch Sauerstoff geschlossen ist, wie folgendes Schema zeigt:



Einige Jahre später beschäftigte sich Fittig mit der Beantwortung der nicht minder wichtigen Frage, ob das in der γ-Stellung befindliche Kohlenstoffatom das einzige oder nur das erste in der Kette ist, das mit dem Sauerstoffatom des Carboxyls diesen Ring bilden kann, oder mit anderen Worten, ob der Lactonring auch mehr als drei Kohlenstoffatome zwischen der CO-Gruppe und dem bindenden Sauerstoffatom enthalten kann.

In der That wurde von Wolff[1] der Nachweis geliefert, dass auch dann Lactonbildung eintritt, wenn die Hydroxylgruppe sich in der δ-Stellung, d. h. am vierten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe an gezählt, befindet. Er gelangte nämlich durch Spaltung des Acetoglutarsäureesters mit verdünnter Salzsäure zu der der Laevulinsäure homologen γ-Acetobuttersäure. Durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die CO-Gruppe dieser Ketonsäure bildet sich die δ-Oxycapronsäure, deren Hydroxylgruppe somit zweifellos an dem vierten Kohlenstoffatom, von der Carboxylgruppe an gezählt, sich befindet.

Analog den γ-Oxysäuren spaltet diese δ-Oxycapron-

---

[1] Annalen 216, 127

säure ein Molekül Wasser ab unter Bildung ihres Lactons:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH + H_2 =$$
$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_2 + H_2O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{———————} CO \end{array}$$

Die Constitution dieses Lactons ist derjenigen der γ-Lactone sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich nur insofern, als der Lactonring fünf Kohlenstoffatome, der der γ-Lactone dagegen nur vier Kohlenstoffatome in sich schliesst.

Diese neue Verbindung zeigt bei vieler Aehnlichkeit mit den γ-Lactonen doch auch wesentliche Verschiedenheiten von diesen, so dass sie als der in der Fettreihe bisher einzige Repräsentant einer Gruppe aufgefasst wurde, für die Fittig den Namen «Delta-Lactone» vorschlug.

In seinen physikalischen Eigenschaften gleicht das Caprodeltalacton den gewöhnlichen Lactonen sehr; sein chemisches Verhalten jedoch ist erheblich verschieden von dem der γ-Lactone, ganz besonders das Verhalten gegen Wasser.

Die anfangs ganz neutrale wässerige Lösung dieses Delta-Lactons nimmt beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit saure Reaktion an, die beim Kochen noch viel stärker auftritt; dabei spaltet sich der Lactonring. Das Lacton nimmt ein Molekül Wasser auf unter Bildung der entsprechenden Oxysäure.

Wolff giebt sogar an, dass das Bestreben dieses Körpers, sich theilweise in die Oxysäure zu verwandeln, so gross sei, dass er schon aus der Luft Wasser anziehe und nach kurzer Zeit sauer reagire.

In keinem Fall gelingt es aber, das Delta-Lacton

vollständig in die Oxysäure überzuführen. Es scheint, dass das Lacton einerseits unter Wasseraufnahme, andererseits die δ-Oxysäure unter Wasserabgabe sich so lange umsetzen, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist.

Zur Ermittlung dieses Gleichgewichtszustandes machte Wolff folgende Versuche:

1. Ein Gramm reines Caprodeltalacton kochte er mit dem doppelten Volumen Wasser eine Stunde am Rückflusskühler und stellte es dann unter den Exsiccator. Nach 14tägigem Stehen blieb ein wasserhelles, dickes, saures Oel zurück.

2. Die wässerige Lösung reinen oxycapronsauren Baryums versetzte er mit einer zur völligen Zersetzung ungenügenden Menge Salzsäure und schüttelte mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers bei 40° blieb ebenfalls ein saures, dickes Oel zurück, das er einige Tage zur Entfernung von Wasser und Aether in Exsiccator setzte.

Die Analysen beider Oele ergaben ganz genau übereinstimmende Resultate. Die Zahlen passten auf ein Gemenge von etwa 65% unverändertem Lacton und 35% Säure.

Das auffallende Verhalten des Caprodeltalactons gegen Wasser gab die Veranlassung, auch das Verhalten der γ-Lactone gegen Wasser näher zu studiren.

Chanlaroff[1] stellte zuerst Versuche an mit dem Butyrolacton. Die wässerige Lösung des Butyrolactons zeigte nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch keine saure Reaktion, wohl aber nach mehreren Tagen. Beim Kochen des Lactons mit Wasser

[1] Annalen 226, 333.

tritt schon nach einigen Stunden saure Reaktion ein. Das Butyrolacton verhält sich also gegen Wasser dem Caprodeltalacton sehr ähnlich. Es tritt auch hier ein Gleichgewichtszustand ein, jedoch erst nach 10stündigem Kochen, sobald 20% der angewandten Menge Lacton in die Säure umgewandelt sind.

Das Aethylbutyrolacton[1] ist beständiger. Die wässerige Lösung dieses Lactons reagirt nach acht Tagen noch vollkommen neutral, und beim Kochen der Lösung am Rückflusskühler ist die Säurebildung weit geringer als bei dem Butyrolacton.

Rühlmann[2] hat das Verhalten des Valerolactons gegen Wasser einer genaueren Prüfung unterzogen. Bei dem Valerolacton stellt sich der Gleichgewichtszustand zwischen Lacton und Säure ein, sobald 6,6% des Lactons umgewandelt sind, was nach 11stündigem Erhitzen der wässerigen Lösung erfolgt.

Noch unvollständiger ist die Umwandlung des Isocaprolactons in die entsprechende Oxysäure. Nach genauen Versuchen von Fittig[3] sind durch 44stündiges Erhitzen und fünfmaliges Trennen des unveränderten Lactons von der gebildeten Oxysäure nur 9,3% des angewandten Lactons in die Oxysäure übergegangen.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die Menge von Säure, die sich durch mehrstündiges Kochen bildet, im Vergleich zu dem Caprodeltalacton immer eine sehr kleine ist; sie scheint unter sonst gleichen Verhältnissen wesentlich abzuhängen von der Zusammensetzung des

---

[1] Annalen 226, 342.
[2] Annalen 226, 343.
[3] Annalen, 226, 345.

Lactons, so zwar dass bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes sich um so mehr Säure bildet, je weniger Kohlenstoffatome das Molekül des Lactons enthält, und je einfacher diese mit einander verbunden sind.

Von den δ-Lactonen ist bis jetzt nur das von Wolff entdeckte δ-Lacton der normalen Capronsäure genauer bekannt; denn ob die von Hantzsch[1] beschriebenen ungesättigten Verbindungen, die er durch Condensation von Acetessigester erhalten hat, wirklich, wie er annimmt, δ-Lactone sind, dürfte wohl noch entscheidender dargethan werden müssen.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob die δ-Lactone mit höherem Kohlenstoffgehalt analog den γ-Lactonen beständiger sind, oder ob der Lactonring in Folge der Verknüpfung des Sauerstoffatoms mit dem vierten Kohlenstoffatom lockerer ist und somit die Spaltung desselben leichter vor sich geht.

Zur Beantwortung dieser Frage unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig, ein dem Caprodeltalacton homologes δ-Lacton darzustellen, und machte mir hauptsächlich zur Aufgabe, das Verhalten desselben gegen Wasser genau festzustellen.

Im zweiten Theil vorliegender Arbeit habe ich die Resultate zusammengestellt, die bei der Darstellung eines zweiten neuen, der aromatischen Reihe angehörigen δ-Lactons erzielt wurden.

---

[1] Annalen 222. 1.

I. Ueber das γ-Aethylcaprodeltalacton.

Der Weg, auf welchem man zu diesem Lacton gelangen konnte, war durch die Arbeit von Wolff vorgezeichnet.

Durch Spaltung des α-Aethylacetoglutarsäureesters, der durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumäthylacetessigester erhalten wurde, gelangte ich zu der γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure. Wirkt auf diese Ketonsäure in alkalischer Lösung nascirender Wasserstoff ein, so geht sie in die γ-Aethyl-δ-Oxycapronsäure über, die sehr leicht ein Molekül Wasser abspaltet unter Bildung des entsprechenden Lactons.

Ehe ich zur Darstellung des α-Aethylacetoglutarsäureesters übergehe, mögen an dieser Stelle einige Angaben über die zu seiner Bildung erforderlichen Materialien angegeben werden.

Bei der Darstellung des Aethylacetessigesters habe ich mich der von Conrad und Limpach[1] angegebenen Methode bedient. Die Umsetzung wurde nach Chanlaroff[2] durch etwa 16stündiges Erhitzen im Wasserbad befördert.

Da es scheint, dass diese Umsetzungen nie ganz quantitativ verlaufen, war es von grosser Wichtigkeit, den Aethylacetessigester vollständig frei von Acetessigester zu erhalten; denn wenn ersterem noch Acetessigester beigemengt ist, so muss man schliesslich ein Gemenge von Caprodeltalacton mit dem neuen Lacton erhalten, deren Trennung jedenfalls grosse Schwierigkeiten bietet.

---

[1] Annalen 192, 153.
[2] Annalen 226, 335.

Durch einfache fraktionirte Destillation lässt sich der Acetessigester nur schwer von dem Aethylacetessigester trennen, da nur 16 Grade zwischen ihren Siedepunkten liegen. Ich benützte deshalb die äusserst bequeme Methode von Elion,[1] nach der der rohe Ester mit einer frisch bereiteten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium wiederholt und kräftig durchgeschüttelt wird. Dabei geht der Acetessigester mit dem sauren schwefligsauren Natrium eine feste Verbindung ein, der Aethylacetessigester aber nicht.

Der nach kurzer Zeit sich absetzende Aethylacetessigester wird mittelst einer Pipette abgehoben und die Natriumbisulfitlösung durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether erschöpft. Dieser so erhaltene rohe Ester wurde nach Miller[2] mit frisch geglühtem schwefelsauren Natrium entwässert und durch zweimalige Destillation gereinigt. Die niedrig siedende nur geringe Menge wurde wiederholt mit Natriumbisulfitlösung behandelt. Der reine Ester siedete ganz constant zwischen 196° und 198°. Die Ausbeute betrug etwa 75—80% der berechneten theoretischen Menge.

Die zur Darstellung des β-Jodpropionsäureesters erforderliche β-Jodpropionsäure wurde nach der von Erlenmeyer[3] verbesserten Methode von Beilstein[4] mit reiner Glycerinsäure und Jodphosphor dargestellt. Von der einmal umkrystallisirten und gut getrockneten Säure löste ich nach den Angaben von Wolff[5] 100 gr in

---

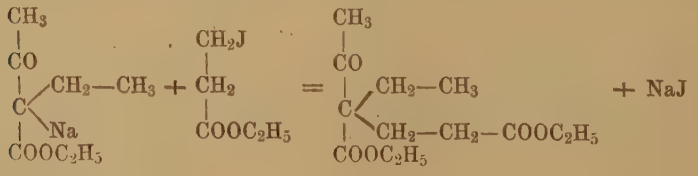
1 Berichte 17. Ref. 568.
2 Annalen 200, 281.
3 Annalen 191, 284.
4 Annalen 120, 226; 122, 306.
5 Annalen 216, 128.

60 gr absoluten Alkohols und gab zu dieser Lösung 60 gr reiner concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch erwärmte sich sofort, und es schied sich ein Theil des Esters als schwarzbraune Flüssigkeit ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt; dann wurde erkalten gelassen, der gebildete Ester mit Wasser abgeschieden, in etwas Aether aufgenommen und diese Lösung mit der nöthigen Menge ganz verdünnter schwefliger Säure entfärbt. Die überschüssige Säure wurde mit wenig kohlensaurem Natrium entfernt; zuletzt wurde der Ester wiederholt mit wenig Wasser gewaschen.

Diesen rohen Ester destillirte ich im luftverdünnten Raume. Schon bei gewöhnlicher Temperatur unter 13 mm Druck ging noch beigemengter Aether und Wasser über. Der Ester selbst ging vollständig farblos ganz constant zwischen 93° und 94° über. Unter gewöhnlichem Druck siedet er, übereinstimmend mit den Angaben von Wolff, zwischen 202° und 203° unter geringer Zersetzung, in Folge deren der Ester sich braun färbt.

Darstellung des α-Aethylacetoglutarsäureesters.

Dieser Ester wurde ebenfalls nach der von Conrad und Limpach angegebenen Darstellungsmethode substituirter Acetessigester gewonnen. Auf Natriumäthylacetessigester in alkoholischer Lösung liess ich β-Jodpropionsäureester einwirken in dem Verhältniss folgender Gleichung:



5,8 gr mit Aether gewaschene Natriumstückchen wurden in 80 gr absoluten Alkohols gelöst und 40 gr Aethylacetessigester zugegeben. Sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur trat ziemlich starke Erwärmung auf. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemenge noch etwa fünf Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt.

Nachdem der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt war, wurde so viel Wasser zugefügt, dass das gebildete Jodnatrium sich eben darin gelöst hatte. Dabei schied sich der Ester ab, der nach kurzem Absitzenlassen mittelst einer Pipette abgehoben wurde. Die Lösung des Jodnatriums wurde wiederholt mit Aether ausgezogen zur vollständigen Gewinnung des Esters. Dieser so erhaltene rohe Ester wurde mit Aether verdünnt und mehrmals mit Wasser gewaschen.

Nach der Entfernung des Aethers versuchte ich eine kleine Probe zu destilliren. Bis 120° gingen Alkohol und Wasser über, dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 190°; zwischen 190° und 210° ging nur ein kleiner Theil über, der wohl aus unangriffenem Aethylacetessigester bestand; zwischen 210° und 250° ging ganz unregelmässig eine gelbe Flüssigkeit mit brenzlichem Geruch über, während in dem Destillationskölbchen eine kohlige Masse zurückblieb. Alle diese Erscheinungen deuteten auf Zersetzung hin. In Folge dessen wurde eine kleine Probe im luftverdünnten Raum destillirt; doch auch darin ging der Ester sehr unregelmässig über. Eine Reindarstellung dieses Esters war somit nicht möglich; deshalb bin ich sofort zur Spaltung des rohen Esters übergegangen.

Darstellung der γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure.

Bekanntlich werden die substituirten Acetessigester durch Kochen mit verdünnten Säuren in der Weise gespalten, dass einerseits die dem ursprünglichen Acetessigester angehörige Gruppe $COOC_2H_5$ unter Aufnahme von einem Molekül Wasser als Kohlensäure und Alkohol abgespalten, andererseits Verbindungen entstehen, die die Acetylgruppe enthalten. Auf diese Weise findet auch die Bildung der γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure statt. Sie lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$CH_3-CO-C(CH_2-CH_3)(COOC_2H_5)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 + 2\,H_2O =$$

$$CH_3-CO-CH(CH_2-CH_3)(CH_2-CH_2-COOH) + CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Zur Gewinnung der γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure wurden je 20 gr des obigen rohen Esters mit 80 gr verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Salzsäure und 2 Vol. Wasser) 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Um einem heftigen Stossen während des Kochens vorzubeugen, erwies sich als sehr zweckmässig, während der Operation mittelst einer feinen Capillare einen ganz schwachen Luftstrom durch die heisse Flüssigkeit zu saugen. Der Ester, der anfangs als Oel auf der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit schwimmt, verschwindet bis auf eine kleine Menge braunen dicken Oeles. Sobald die Entwicklung der Kohlensäure beendet und somit der Ester völlig zersetzt war, wurde die noch

heisse schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem oben erwähnten braunen Oel abfiltrirt, erkalten gelassen und mit Aether durch 8—10maliges Schütteln extrahirt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene dicke gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser aufgenommen und kohlensaures Natrium zugegeben bis zur schwach alkalischen Reaktion. Um die Säure von etwaigem Methylpropylketon, das sich durch Spaltung von unangegriffenem Aethylacetessigester bilden konnte, zu befreien, wurde die alkalische Flüssigkeit so oft tüchtig mit Aether durchgeschüttelt, bis nichts mehr in Lösung ging. Alsdann wurde die Lösung mit reiner Thierkohle gekocht, mit Salzsäure stark angesäuert und die freigewordene Säure mit Aether ausgezogen. Nachdem der Aether völlig abdestillirt war, blieb die Säure als ein gelblich gefärbter dicker Syrup zurück, in dem nach 8tägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum sich keine Krystalle zeigten. In einer Kältemischung bei 20° konnte dieser Syrup auch nicht fest erhalten werden.

Zur Reinigung der Säure wurde zuerst das Baryumsalz dargestellt. Dieses Salz zeigte indess ziemlich unangenehme Eigenschaften. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure blieb ein gelber Syrup zurück, der nach einigen Tagen zu einer festen Masse eintrocknete. Letztere war in Wasser sehr leicht löslich und zog an der Luft sehr begierig Wasser an; nur wenn jede Spur von Feuchtigkeit ferngehalten wird, krystallisirt das Salz aus einer Lösung in absolutem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nädelchen. Werden dieselben auf einem Filter gesammelt, so zerfliessen sie jedoch während des Absaugens zu einer weichen Masse, die von dem Filtrirpapier vollständig aufgesaugt wird. Das merkwürdige

Verhalten dieser Krystalle erklärt sich wohl dadurch, dass der an den Nädelchen noch haftende absolute Alkohol aus der Luft Wasser anzieht und so die Krystalle in Folge ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser zerfliessen. Es ist mir so nicht gelungen, die Säure durch ihr Baryumsalz rein zu erhalten.

Ich versuchte nun, eine kleine Menge der Säure zu destilliren. Ehe jedoch die Destillation vorgenommen wurde, wurden durch die wässerige Lösung der Säure, um die letzten Spuren von Methylpropylketon zu entfernen, während mehrerer Tage Wasserdämpfe durchgeleitet. Das Destillat, in dem kleine Oeltröpfchen sich befanden, reagirte ziemlich sauer. Zur näheren Untersuchung dieser flüchtigen Säure wurde die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und durch mehrmaliges Schütteln mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine geringe Menge neutral reagirendes Oel zurück, das sich als Methylpropylketon erwies. Die aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure abgeschiedene Säure war Buttersäure. Die Bildung derselben findet dadurch ihre Erklärung, dass bei der Spaltung des dem rohen α-Aethylacetoglutarsäureester beigemengten Aethylacetessigesters durch verdünnte Salzsäure neben der vorherrschenden Ketonspaltung auch die Säurespaltung in allerdings nur geringer Menge vor sich geht.

Die gesuchte Ketonsäure blieb in dem Destillationskolben zurück. Dieselbe wurde aus der wässerigen Lösung mit Aether ausgezogen und nun der Destillation unterworfen. Bis 120° ging Wasser über; dann stieg das Thermometer langsam auf 275°. Der grössere Theil ging zwischen 275° und 285° über, der schon einen schwachen brenzlichen Geruch zeigte. Der Rest ging als gelbge-

färbte Flüssigkeit bis 290° über, während eine schwarze Masse im Destillationskölbchen zurückblieb. Der Theil, der zwischen 275° und 285° überging, wurde nochmals destillirt und von dem grösseren Theil, der zwischen 279° und 281° überging, eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,2926 gr Säure gaben 0,6585 gr CO_2 und 0,2286 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$	Gefunden
C = 60,75 %	61,38 %
H = 8,86 %	8,68 %

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt und zu geringe Wasserstoffgehalt deuten auf eine Zersetzung der Säure während der Destillation hin.

Es blieb nun kein anderer Weg mehr offen, die Säure rein zu erhalten, als sie im luftverdünnten Raume zu fraktioniren. Unter 10 mm Druck destillirte der grösste Theil zwischen 172° und 175° über, während nur ein kleiner Theil bis 185° überging. Nach wiederholter Fraktion ging beinahe die ganze Menge constant zwischen 173° und 174° als farbloses dickes Oel über.

Dasselbe zieht aus der Luft mit grosser Begierde Wasser an und wird dünnflüssiger.

Eine Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Säure ergab, wie erwartet, die empirische Zusammensetzung $C_8H_{14}O_3$.

0,2454 gr Säure gaben 0,5474 gr CO_2 und 0,1969 gr. H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$	Gefunden
C = 60,75 %	60,83 %
H = 8,86 %	8,91 %

Die γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure siedet unter 10 mm Druck zwischen 173° und 174°; sie ist eine wasserhelle dicke Flüssigkeit von schwach saurem Geruch, die sich in circa 18 Volumen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst, dagegen mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar ist.

In einer Kältemischung von — 20° wurde die reine Säure eine zähe dicke Masse, konnte jedoch nicht fest erhalten werden.

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze.

Aus je 20 gr rohen α-Aethylacetoglutarsäureesters wurden etwa 6.0 gr reine Säure erhalten, was 50% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Zur näheren Charakterisirung der Säure wurden folgende Salze dargestellt.

γ-Aethyl-γ-Acetobuttersaures Baryum.

$(C_8H_{13}O_3)_2$ Ba.

Die wässerige Lösung der reinen Säure wurde durch Kochen mit kleinen Portionen feingeriebenen kohlensauren Baryums neutralisirt. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Krystallisation ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Alsbald bildete sich eine glasige Haut, unter der sich ein dicker Syrup zeigte. Nach einigen Tagen wurde dieser farblose Syrup zu einer festen glasigen Masse, die an der Wandung des Gefässes fest haftete. Aus der Luft zieht die trockene Masse mässig Wasser an und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Wird die bei 100° gut getrocknete Masse in heissem, absolut wasserfreiem Alkohol gelöst, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in schneeweissen feinen Nädelchen

ab. Wie oben schon erwähnt, zerfliessen diese seideglänzenden Nädelchen an der Luft zu einer weichen durchsichtigen Masse, indem der an ihnen noch haftende absolute Alkohol Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

0,2623 gr bei 100° getrocknetes Salz verloren bei 150° 0,0065 gr H_2O. Dieses Wasser ist wahrscheinlich nur Feuchtigkeit, die aus der festen Masse schwer zu entfernen war.

$BaSO_4$ wurden 0,1307 gr erhalten.

Berechnet für $(C_8H_{13}O_3)_2$ Ba	Gefunden
Ba 30,37%	30,04%

γ-Aethyl-γ-Acetobuttersaures Calcium.

$(C_8H_{13}O_3)_2Ca$.

Dieses Salz wurde wie das Baryumsalz durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten; es erstarrt im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer glasigen, farblosen Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist. In absolutem Alkohol ist diese gut getrocknete Masse leichter löslich als das Baryumsalz. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator krystallisirt das Salz in kleinen weissen aneinander gereihten Wärzchen.

0,2495 gr bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,0952 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_8H_{13}O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca 11,29%	11,22%

γ-Aethyl-γ-Acetobuttersaures Silber.

$C_8H_{13}O_3Ag$.

Aus einer ziemlich concentrirten Lösung des Kalksalzes fällt salpetersaures Silber einen käsigen weissen

Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich löslich, fällt deshalb aus verdünnter Lösung nicht aus. In warmem Wasser löst sich das Salz sehr leicht, doch unter ziemlich starker Zersetzung. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser von 0° so lange gewaschen, bis in dem Waschwasser kein Calcium mehr nachgewiesen werden konnte. Das Salz ist nicht ganz lichtbeständig; es färbt sich röthlich. Der gut abgesaugte Niederschlag wurde zwischen Fliesspapier gepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure vor Licht geschützt getrocknet.

0,2033 gr im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Suhstanz hinterliessen im Porzellantiegel 0,0830 gr. Silber

0,2205 gr Substanz gaben 0,2917 gr CO_2 und 0,0998 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_{13}O_3Ag$		Gefunden
C	36,22 %	36,07 %
H	4,90 %	5,02 %
Ag	40,75 %	40,82 %

Einwirkung von Wasserstoff auf die γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure in alkalischer Lösung.

Wolff[1] hat die Einwirkung von Wasserstoff auf die Laevulinsäure näher studirt. Er fand dabei, dass die Versuchsbedingungen entscheidend sind für die Endprodukte, dass nur in alkalischer Lösung Oxysäuren entstehen, d. h. zwei Wasserstoffatome sich an die CO Gruppe unter Bildung von CH(OH) anlagern, während in stets sauer gehaltener Lösung die Reaktion weiter geht. Er

[1] Annalen 208, 106.

erhielt so aus Laevulinsäure in alkalischer Lösung Oxyvaleriansäure, die sich in Lacton und Wasser spaltet, während er in saurer Lösung die normale Valeriansäure erhielt. Das Sauerstoffatom der CO-Gruppe wird durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung eliminirt und durch 2 Wasserstoffatome ersetzt.

Auf folgende Weise geht die γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure in die γ-Aethyl-δ-Oxycapronräure über, die analog den γ-Oxysäuren leicht Wasser abspaltet, unter Bildung ihres Lactons.

Je 5,0 gr obiger Ketonsäure wurden in etwa 250,0 gr Wasser gelöst und zu der anfangs etwas abgekühlten Lösung 4procentiges Natriumamalgam in grossem Ueberschuss während mehrerer Tage zugegeben. Sobald die Flüssigkeit alkalisch reagirte, wurde auf 60—70° zur rascheren Zersetzung des Natriumamalgams erwärmt. Von Zeit zu Zeit fügte ich kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure zu, jedoch nur so viel, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte.

Nach mehrtägiger Einwirkung wurde die Lösung von dem Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether wiederholt ausgezogen. Der stark sauer reagirende Aetherauszug wurde in wenig Wasser aufgenommen, einige Tropfen concentrirte Salzsäure zugegeben und am Rückflusskühler kurze Zeit gekocht. Alsdann wurde zu der vollständig abgekühlten Flüssigkeit eine Lösung von kohlensaurem Natrium tropfenweise zugegeben, bis ganz schwach alkalische Reaktion eingetreten war, und nun sofort mit Aether wiederholt extrahirt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine ziemliche Menge eines schwach gelb gefärbten Oeles zurück. Dieses Oel wurde etwa in dem gleichen Volumen

wasserfreien Aethers gelöst und mit frisch geglühtem kohlensauren Kalium entwässert.

Der Aether wurde zunächst auf dem Wasserbad entfernt und das zurückgebliebene Oel nun der Destillation unterworfen. Der grösste Theil ging sofort zwischen 253° und 255° über; nur ein kleiner Theil ging zwischen 255° und 257° über. Nach wiederholter Destillation siedete die neue Verbindung constant zwischen 254° und 255°. Zwei von dieser Flüssigkeit ausgeführte Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$.

I. 0,2160 gr gaben 0,5350 gr CO_2 und 0,1874 gr H_2O.
II. 0,2598 gr gaben 0,6411 gr CO_2 und 0,2291 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8H_{14}O_2$	I.	II.
C = 67,60%	67,55%	67,30%
H = 9,85%	9,64%	9,79%

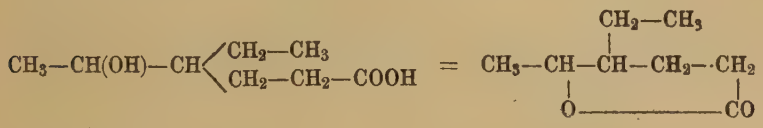
Die Bildung dieser Verbindung geht auf folgende Weise vor sich:

Durch die Einwirkung von Wasserstoff auf die γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure in alkalischer wässeriger Lösung werden zwei Wasserstoffatome an die CO-Gruppe angelagert unter Bildung der γ-Aethyl-δ-Oxycapronsäure.

$$CH_3—CO—CH\begin{matrix}CH_2—CH_3\\CH_2—CH_2—COOH\end{matrix}$$

$$+ H_2 = CH_3—CH(OH)—CH\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2—COOH\end{matrix}$$

Die γ-Aethyl-δ-Oxycapronsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das γ-Aethylcaprodeltalacton und Wasser nach folgender Gleichung:



Eigenschaften des γ-Aethylcaprodeltalactons.

Das γ-Aethylcaprodeltalacton ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit mit schwach aromatischem Geruch, welche bei 254°—255° siedet, bei —20° nicht fest wird und vollkommen neutral reagirt.

Sein spezifisches Gewicht wurde bei 20° C. bestimmt und gab auf Wasser von 4° C. bezogen, folgenden Werth:

$$d\frac{20}{4} = 1{,}0804.$$

Mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss; dagegen löst es sich erst in 28 Volumen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Beim schwachen Erwärmen der klaren, neutralen, wässerigen Lösung bildet sich eine Trübung, jedoch in nicht so eklatanter Weise wie bei den γ-Lactonen. Die Trübung war nur schwach, während bei den γ-Lactonen sich sofort eine milchige Flüssigkeit bildet. Beim Abkühlen verschwindet die Trübung wieder.

Mit Wasserdämpfen ist dieses Delta-Lacton flüchtig; das Destillat reagirt nach einigen Stunden sauer. Dasselbe hat Wolff bei dem Caprodeltalacton beobachtet.

Das Verhalten des Lactons gegen Wasser wurde genau untersucht und werde ich darauf später zurückkommen.

Auf Zusatz von kohlensaurem Kalium zu der wässerigen Lösung scheidet sich das Lacton in Oeltröpfchen ab, die indess schon bei gewöhnlicher Temperatur durch öfteres Umschütteln nach einigen Stunden verschwinden. Es verhält sich also auch in dieser Beziehung ganz wie das Caprodeltalacton.

Mit den Basen der Erdalkalien bildet es sehr rasch gut krystallisirende Salze der entsprechenden Oxysäure.

γ-Aethyl-δ-Oxycapronsaures Baryum.

$(C_8H_{15}O_3)_2Ba$.

Dieses Salz wurde durch Kochen des Lactons mit einer Lösung von reinem Barythydrat gewonnen. Nach der Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Einleiten von Kohlensäure wurde das Filtrat eingedampft. Bei einem bestimmten Concentrationspunkt angelangt, scheidet sich das Salz an der Oberfläche in farblosen Krystallen ab. Um etwa vorhandenes kohlensaures Baryum zu entfernen, wurde das beinahe zu trockene eingedampfte Salz in der eben nöthigen Menge heissen Wassers gelöst und filtrirt.

Aus dieser concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten keine Krystalle ab; aber beim allmählichen Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure setzt sich das Salz an der Oberfläche und am Boden des Gefässes in Form weisser, dichter, aus Nadeln zusammengesetzter Krusten ab.

Das so erhaltene Salz wurde erst zwischen Fliesspapier und dann an der Luft getrocknet.

0,2362 gr lufttrockenes Salz verloren bei 100° nur 0,0017 gr H_2O und gaben 0,1203 gr $BaSO_4$; bei 120° trat Zersetzung ein.

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_{15}O_3)Ba$	
Ba = 30,11 %	30,12 %

Das Salz krystallisirt somit wasserfrei. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem Wasser. In Alkohol ist es fast oder ganz unlöslich.

γ-Aethyl-δ-Oxycapronsaures Calcium.
$(C_8H_{15}O_3)_2$ Ca.

Das Kalksalz wurde in analoger Weise dargestellt wie das Baryumsalz.

Das Lacton wurde mit überschüssigem Kalkwasser kurze Zeit gekocht, zur Entfernung des überschüssigen Kalkhydrates Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat eingedampft. Beim Eindampfen scheidet sich das Salz in undeutlichen Krystallen ab. Zur Entfernung kleiner Mengen kohlensauren Calciums wurde es in der nöthigen Menge heissen Wassers gelöst und filtrirt. Im Vacuum über Schwefelsäure scheidet sich nach kurzer Zeit das Salz in charakteristischen aneinandergereihten weissen Wärzchen ab.

Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich jedoch in circa zwölf Theilen heissen Wassers. In Alkohol löst es sich sehr schwer.

0,2267 gr lufttrockenes Salz verloren bei 100° getrocknet 0,0009 gr H_2O und gaben 0,0854 gr $CaSO^4$.

Bei 120° zersetzt es sich; es ist demnach frei von Krystallwasser.

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_{15}O_3)_2$ Ca	
Ca = 11,17 %	11,12 %

γ-Aethyl-δ-Oxycapronsaures Silber.
$C_8H_{15}O_3$ Ag.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer möglichst concentrirten Lösung des Kalksalzes als ein dicker, voluminöser, weisser Niederschlag aus. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, abgesaugt, zwischen Fliesspapier gepresst und in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich nichts ab; erst beim allmählichen Verdunsten im Vacuum bildeten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und an der Gefässwandung moosähnliche Krystalle. Diese Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser von o° wenig gewaschen, erst zwischen Fliesspapier und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2201 gr über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet gaben 0,2897 gr CO_2, 0,1116 gr H_2O, 0,0891 gr Ag.

Berechnet für $C_8H_{13}O_3Ag$	Gefunden
C = 35,95 %	35,89 %
H = 5,61 %	5,63 %
Ag = 40,44 %	40,48 %

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, leichter in heissem Wasser unter geringer Zersetzung.

Verhalten des γ-Aethylcaprodeltalactons gegen Wasser.

Um zu sehen, ob dieses Deltalacton sich gegen Wasser ebenso verhält wie das Caprodeltalacton, oder ob die Deltalactone mit höherem Kohlenstoffgehalt analog den γ-Lactonen in wässeriger Lösung beständiger sind, wurde das reine, zwischen 253° und 254° constant siedende,

vollkommen neutral reagirende Lacton in dem Verhältniss 1 : 30 in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Schon nach 2—3 Stunden reagirte die anfänglich ganz neutrale Flüssigkeit schwach sauer; nach 24 Stunden hatte sie eine erheblich stärkere saure Reaktion angenommen. Die Menge der gebildeten Säure war jedoch nur gering, so dass eine kleine Menge kohlensaures Calcium zur Neutralisirung genügte.

Beim Kochen der wässerigen Lösung trat die saure Reaktion noch rascher ein; auch ist die Menge der gebildeten Säure bedeutend grösser.

Um über den Uebergang dieses Lactons in die Säure genaueren Aufschluss zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt.

1. Versuch:

1,0275 gr Lacton wurden in 30 gr Wasser gelöst und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde alsdann gut abgekühlt, mit fein vertheiltem reinen kohlensauren Calcium unter fleissigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur neutralisirt, vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt, das noch unveränderte Lacton durch oftmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen und nun im Filtrat das Calcium mit oxalsaurem Ammonium gefällt. Das oxalsaure Calcium wurde abfiltrirt und als Calciumoxyd gewogen.

Die Menge des Calciumoxyds betrug 0,0481 gr und entspricht 0,2439 gr Lacton, oder in % ausgedrückt = 23,74 %, d. h. durch zweistündiges Kochen der wässerigen Lösung sind 23,74 % der angewandten Menge Lacton in die Säure übergegangen.

2. Versuch:

Eine Lösung von 1,0089 gr Lacton in 30 gr Wasser wurde 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann wie oben verfahren. Die Säure wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Im Filtrat wurde das Calcium als oxalsaures Calcium gefällt und letzteres als schwefelsaures Calcium gewogen.

Das schwefelsaure Calcium betrug 0,1475 gr, die 0,3080 gr oder 30,52 % Lacton entsprechen.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass das γ-Aethylcaprodeltalacton sich gegen Wasser genau so verhält wie das Caprodeltalacton. Es scheint, dass auch hier die Säurebildung bis zu demselben Grade erfolgt wie bei dem Caprodeltalacton. Das Resultat des zweiten Versuches entspricht einem Gemenge von 33,1 % Säure und 66,9 % Lacton, während Wolff bei seinen Versuchen mit dem Caprodeltalacton fand, dass der Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lacton eintritt, sobald etwa 35 % Säure mit 65 % Lacton gemengt sind.

Verschieden von dem Caprodeltalacton verhält sich das γ-Aethylcaprodeltalacton beim Stehen an der Luft. Während ersteres grosses Bestreben zeigt, Wasserdämpfe aus der Luft anzuziehen, und nach kurzer Zeit sauer reagirt, reagirt das γ-Aethylcaprodeltalacton nach 5tägigem Stehen an der Luft noch vollkommen neutral.

γ-Aethyl-δ-Oxycapronsäure.

$$CH_3—CH(OH)—CH\begin{cases}CH_2—CH_3\\CH_2—CH_2—COOH.\end{cases}$$

Die Lösung des aus dem Lacton durch Kochen mit Barythydrat erhaltenen Baryumsalzes wurde auf 0° ab-

gekühlt und mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Die Säure wurde mit Aether ausgezogen und der Aether durch Ueberleiten eines Luftstromes entfernt. Es blieb ein farbloses, dickes, stark sauer reagirendes Oel zurück, das bei — 20° eine zähe Masse darstellte, jedoch nicht fest erhalten werden konnte.

Diese dicke Flüssigkeit stellt unzweifelhaft die freie Oxysäure dar; sie scheint nur bei niederer Temperatur beständig zu sein. Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Lactongeruch bemerkbar. Auf Zusatz von kohlensaurem Kalium zu der wässerigen Lösung der Säure scheiden sich kleine Tröpfchen Lacton ab.

Wird die Säure in den Exsiccator über Schwefelsäure gesetzt, so tritt der Lactongeruch sehr stark auf; demnach spaltet auch diese Oxysäure über Schwefelsäure leicht Wasser ab unter Bildung ihres Lactons.

II. Ueber das γ-Benzylcaprodeltalacton.

Zur Gewinnung dieses Lactons wurde genau dasselbe Verfahren eingeschlagen wie oben zur Darstellung des γ-Aethylcaprodeltalactons.

Der hierzu erforderliche Benzylacetessigester wurde nach der von Conrad und Limpach angegebenen Methode zur Gewinnung substituirter Acetessigester dargestellt.

Zu der Lösung von 1 Molekül Natriumacetessigester in der 12fachen Menge absoluten Alkohols wurde ein Molekül Benzylchlorid gegeben. Das anfangs klare Gemisch scheidet nach kurzer Zeit reichlich Chlornatrium ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Nachdem der Alkohol völlig abdestillirt war, wurde so viel Wasser zugefügt, bis sich das abgeschiedene Kochsalz eben gelöst hatte. Der Ester, der sich dabei abgeschieden hatte, wurde von der Chlornatriumlösung abgehoben und letztere durch Schütteln mit Aether erschöpft. Zur vollständigen Entfernung des Chlornatriums wurde der mit Aether verdünnte Ester wiederholt mit Wasser gewaschen.

Dieser Ester wurde zuerst von Ehrlich[1] nach der Methode von Wislicenus[2] dargestellt. Er liess Natrium auf eine Lösung von Acetessigester in Benzol einwirken und gab hierzu die äquivalente Menge Benzylchlorid. Er versuchte den so erhaltenen Ester zu destilliren, fand jedoch, dass er sehr unregelmässig unter starker Zersetzung übergeht. In Folge dessen analysirte er den rohen

---

[1] Annalen 187, 12.

[2] Annalen 186, 161.

Ester und erhielt auch in der That Resultate, die für den Benzylacetessigester ziemlich gut passten.

Später wurde dieser Ester von Conrad und Bischoff[1] nach der neuen Methode der Acetessigestersynthesen dargestellt. Letztere vermochten den so erhaltenen Ester zu destilliren und gaben für denselben als Siedepunkt 276° an.

Ich versuchte nun den rohen Ester zu destilliren. Bis 120° gingen Alkohol und Wasser über; von 120° stieg das Thermometer langsam bis 270°; zwischen 270° und 290° ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über. Der Rest ging zwischen 290° und 330° unter starker Zersetzung über.

Im Hinblick auf diesen mehr mit den Angaben Ehrlichs übereinstimmenden Destillationsversuch zog ich vor, den Ester im Vacuum zu destilliren. Bei 12 mm Druck gingen Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur über; bis 120° destillirte unveränderter Acetessigester. Der grösste Theil ging zwischen 160° und 170° als farbloses Oel über; dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 230°. Zwischen 230° und 234° destillirte eine noch ziemlich grosse Menge schwach gelb gefärbten dicken Oeles über. Der grössere Theil, der zwischen 160°—170° aufgefangen war, wurde nochmals unter demselben Druck destillirt. Beinahe die ganze Menge ging constant zwischen 164° und 165° als farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel über. Es ist dies zweifellos der gewünschte Benzylacetessigester.

Um den von Conrad und Bischoff angegebenen Siedepunkt mit dem des durch Destillation im Vacuum

---

[1] Annalen 208, 179.

rein erhaltenen Esters zu vergleichen, wurde eine kleine Probe unter gewöhnlichem Druck destillirt. Die ganze Menge ging constant zwischen 283° und 284° (nicht corrigirt) über, während Conrad und Bischoff als Siedepunkt 276° angeben.

Es ist jedoch nicht rathsam, den rohen Ester direkt unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, da, wie oben gesehen, bei der Darstellung des Benzylacetessigesters zugleich ein hochsiedendes Oel sich bildet, dessen Zersetzungspunkt nahezu mit der Siedetemperatur des Benzylacetessigesters zusammenfällt. In Folge dessen ist die Reindarstellung des Benzylacetessigesters jedenfalls sehr erschwert.

Was die Ausbeute anbetrifft, konnte ich nicht mehr als 60% der theoretischen Menge erzielen, während Conrad und Bischoff 83% angeben.

Ehe ich zu der Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumbenzylacetessigester übergehe, möchte ich einiges über das hochsiedende Produkt, das bei der Darstellung des Benzylacetessigesters zugleich entstanden war, angeben, obgleich dieses mit vorliegender Arbeit in keinem Zusammenhang steht.

Oben erwähntes unter 12 mm Druck zwischen 230° und 234° überdestillirtes Oel erstarrte nach kurzer Zeit zu grossen, wohlausgebildeten Krystallen.

Zur näheren Untersuchung dieser Krystalle wurden sie gut abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisirt. Aus der heiss gesättigten Lösung setzten sich beim Erkalten am Boden des Gefässes prachtvolle, wohlausgebildete, glasige Krystalle ab. Dieselben zeigten sofort einen constanten Schmelzpunkt bei 57°.

Eine Verbrennung ergab die empirische Zusammensetzung des vermutheten Dibenzylacetessigesters.

0,2168 gr der gepulverten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,6128 gr CO_2 und 0,1430 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3$	Gefunden
C = 77,41 %	77,08 %
H = 7,09 %	7,32 %

Dieser Ester ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, weniger leicht in Ligroin.

Um nachzuweisen, dass in dieser Verbindung nicht ein anderer, isomerer Körper vorliegt, wurden 5 gr derselben mit einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung der doppelten theoretischen Menge Kaliumhydroxyds kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Dabei schied sich nur eine äusserst geringe Menge von kohlensaurem Kalium ab. Der Alkohol wurde vollständig verdunstet und die wässerige Lösung des Rückstandes mit Aether extrahirt, um etwa nebenbei in Folge von Ketonspaltung gebildetes Keton zu entfernen. Wie schon aus der geringen Menge des abgeschiedenen kohlensauren Kaliums zu schliessen war, ging nur sehr wenig eines neutralen Körpers in den Aether.

Es wurde hierauf ein Ueberschuss von Salzsäure zugefügt und die Säure durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene saure Syrup erstarrte alsbald zu schönen Krystallen, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin vollständig rein erhalten wurden.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Dibenzylessigsäure.

0,2183 gr Säure lieferten 0,6369 gr CO_2 und 0,1323 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$	Gefunden
C = 80,00 %	79,77 %
H = 6,66 %	6,73 %

Die Bildung der Säure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3-CO-C(CH_2-C_6H_5)(CH_2-C_6H_5)(COOC_2H_5) + 2\,KOH = CH_3-COOK + C_2H_5OH$$

$$+ \quad (C_6H_5-CH_2)(C_6H_5-CH_2)CH-COOK$$

Dieselbe Säure wurde zuerst von Lydia Sesemann[1] dargestellt, indem sie das rohe Einwirkungsproduct von Natrium auf Essigäther direkt mit Benzylchlorid in Reaktion brachte. Sie erhielt dabei ein zwischen 240° und 260° und ein oberhalb 300° siedendes Oel. Durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd erhielt sie aus ersterem Monobenzylessigsäure, aus letzterem Dibenzylessigsäure. Deshalb hielt sie obige Oele für die Ester dieser Säuren, während sie zweifellos Mono- und Dibenzylacetessigester in allerdings unreinem Zustande vor sich hatte, die durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd sich in Essigsäure und Mono- resp. Dibenzylessigsäure spalten.

Meine Dibenzylessigsäure schmilzt glatt bei 89°, wäh-

[1] Berichte VI, 1085; X, 785.

rend Lydia Sesemann als Schmelzpunkt ihrer Säure 85° angiebt. Diese Verschiedenheit findet ihre Erklärung dadurch, dass Lydia Sesemann von unreinem Ester ausgegangen ist.

Nach diesen eben erwähnten Versuchen unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die bei der Darstellung des Benzylacetessigesters nebenbei in ziemlicher Menge erhaltene krystallisirte Verbindung nichts anderes als der vermuthete Dibenzylacetessigester ist.

Ehrlich[1] hat den Dibenzylacetessigester durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumbenzylacetessigester erhalten. Er beschreibt ihn jedoch als eine hellbräunliche dicke Flüssigkeit, während mein Ester eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit besitzt.

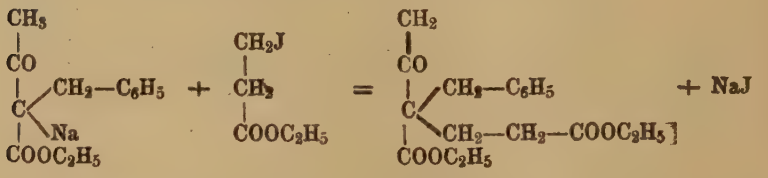
Ehrlich ging bei seinen Versuchen von dem rohen Benzylacetessigester aus, von dem er allerdings eine ziemlich passende Analyse angiebt. Es ist jedoch auffällig, dass Ehrlich durch Verseifen dieses Esters mit alkoholischem Kaliumhydroxyd neben Phenäthylmethylketon unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol eine ziemliche Menge Dibenzylessigsäure erhielt, deren Bildung er sich selbst nur schwer erklären konnte, die aber zweifellos daher rührte, dass sein roher Ester mit Dibenzylacetessigester, der sich ja bei der Darstellung des Benzylacetessigesters, wie aus meinen und auch den Versuchen der Lydia Sesemann ersichtlich, immer in ziemlicher Menge bildet, verunreinigt war. Dadurch erklärt sich auch, dass Ehrlich nach der von ihm eingeschlagenen Methode den Dibenzylacetessigester nicht rein erhalten hat.

---

[1] Annalen 187, 24.

Darstellung des α-Benzylacetoglutarsäureesters.

Im Sinne folgender Gleichung liess ich β-Jodpropionsäureester auf eine Lösung von Natriumbenzylacetessigester in absolutem Alkohol einwirken.



Während der β-Jodpropionsäureester zu der Lösung des Natriumbenzylacetessigesters zugegeben wurde, erwärmte sich das Gemisch. Um die Reaktion zu vollenden, wurde das Gemisch noch einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde der Alkohol vollständig abdestillirt, wobei das entstandene Jodnatrium sich in schönen Krystallen abschied. Der neue Ester wurde durch Zufügen der nöthigen Menge Wasser abgeschieden, von der wässerigen Flüssigkeit abgehoben, letztere durch Schütteln mit Aether erschöpft und die ätherische Lösung des rohen Esters wiederholt mit Wasser gewaschen.

Eine Probe wurde im luftverdünnten Raume destillirt. Unter 20 mm Druck destillirt zwischen 80° und 180° eine ziemlich grosse Menge Flüssigkeit über, die wohl hauptsächlich aus unverändertem Benzylacetessigester besteht; dann steigt das Thermometer rasch auf 200°. Zwischen 200° und 210° ging der grössere Theil über. Dieser Theil wurde nochmals der Destillation unterworfen; dabei destillirte jedoch diese erst hochsiedende Flüssigkeit zwischen 145° und 200° unter wechselndem Steigen und Fallen des Thermometers über.

Dieser auffallend niedrige und unregelmässige Siedepunkt weist auf eine Zersetzung des Esters hin.

Ich entschloss mich deshalb, den rohen Ester direkt mit verdünnter Salzsäure zu spalten.

Spaltung des α-Benzylacetoglutarsäureesters.

Bei der Spaltung dieses Esters wurde dasselbe Verfahren angewendet wie bei dem α-Aethylacetoglutarsäureester.

Der Ester wurde mit der vierfachen Menge verdünnter Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure und 2 Vol. Wasser) mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört hatte, war in der wässerigen Flüssigkeit noch eine ziemliche Menge eines dicken, bräunlich gefärbten Oeles suspendirt, die trotz fortgesetzten Kochens nicht mehr abnahm.

Das erkaltete Gemenge wurde alsdann mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wurde in heissem Wasser aufgenommen und kohlensaures Natrium zugegeben bis zur schwach alkalischen Reaktion. Es wurde nunmehr die alkalische Flüssigkeit, in der noch eine ziemliche Menge neutralen Oeles suspendirt war, mit Aether durch wiederholtes kräftiges Schütteln ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine nicht unerhebliche Menge gelbbraunen Oeles zurück, in dem als wesentlicher Bestandtheil das Phenäthylmethylketon (Benzylaceton) erkannt wurde. Dieses war zweifellos durch die Spaltung des in dem rohen Ester noch enthaltenen unangegriffenen Benzylacetessigesters entstanden.

Da, wie oben schon erwähnt, bei der Darstellung der γ-Aethyl-γ-Acetobuttersäure durch Kochen substi-

tuirter Acetessigester mit verdünnter Salzsäure neben der Ketonspaltung auch die Säurespaltung in allerdings nur geringer Menge vor sich geht, vermuthete ich, dass zugleich mit der gesuchten Ketonsäure Benzylessigsäure entstanden sei.

Zur Entfernung der letzteren Säure wurden durch die aus obiger alkalischer Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschiedene und mit Aether ausgezogene ölige Säure während mehrerer Tage heisse Wasserdämpfe durchgeleitet. Die grossen Mengen des schwach sauer reagirenden Destillates wurden mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, eingedampft und aus der concentrirten Lösung die mit Salzsäure abgeschiedene Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde eine in farblosen langen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, deren Schmelzpunkt scharf mit dem der vermutheten Benzylessigsäure übereinstimmte; die Säure schmolz schar bei 48,5°.

Dass sich diese Säure beim Kochen des Benzylacetessigesters mit verdünnter Salzsäure in allerdings nur gef ringer Menge bildet, wurde durch Zersetzen einer kleinen Menge reinen Esters bestätigt.

Die Destillation mit Wasserdämpfen wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat neutral reagirte.

Die gesuchte Ketonsäure, die in dem Destillationskolben zurückblieb, wurde von der wässerigen Flüssigkeit mit Aether getrennt. Der Aetherauszug zeigte sich als ein dickes gelbes Oel, das in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und sich aus dieser Lösung als solches wieder abscheidet.

Wiederholt ausgeführte Krystallisationsversuche scheiterten.

Es wurde versucht, die Säure im Vacuum zu destilliren. Die grösste Menge ging bei 20 mm Druck zwischen 254° und 256° als gelbes dickes Oel über, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Mit dieser destillirten sowie mit der rohen Säure wurden Salze dargestellt, die alle keine passenden Resultate lieferten. Auch das Silbersalz wurde dargestellt und verbrannt; doch die erhaltenen Zahlen stimmten nicht für die Formel des Silbersalzes der Ketonsäure.

Alle diese misslungenen Versuche zeigen, dass die Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumbenzylacetessigester nicht in glatter Weise vor sich gegangen ist.

Um mich jedoch zu überzeugen, ob der α-Benzylacetoglutarsäureester resp. die durch Zersetzung desselben mit verdünnter Salzsäure entstehende Ketonsäure sich nicht wenigstens in geringer Menge gebildet hat, wurde das von dem Benzylaceton befreite Spaltungsprodukt direkt in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt.

Darstellung des γ-Benzylcaprodeltalactons.

In die alkalische Lösung des obigen Spaltungsproduktes wurde während mehrerer Tage eine grosse Menge Natriumamalgam eingetragen. Zur Beförderung der Wasserstoffentwicklung wurde auf 60° bis 70° erwärmt und von Zeit zu Zeit Schwefelsäure zugegeben, so dass die Flüssigkeit jedoch noch alkalisch reagirte.

Nach vollendeter Wasserstoffentwicklung wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurück-

gebliebene saure, dicke, ölige Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt und mit Aether ausgezogen.

Dieser Aetherauszug wurde wieder in wenig Aether aufgenommen und mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium zur Entfernung der letzten Spuren von Säure so lange tüchtig durchgeschüttelt, bis die ätherische Lösung vollständig neutral reagirte.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine nur geringe Menge eines vollständig neutral reagirenden gelblichen Oeles zurück.

Die aus der alkalischen Lösung wiedergewonnene Säure wurde in der angegebenen Weise so oft von Neuem mit Natriumamalgam behandelt und mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis aus der alkalischen Lösung nichts mehr in den Aether ging.

Die Ausbeute an Lacton war sehr schlecht. Ich ging von 110 gr Benzylacetessigester und 114 gr β-Jodpropionsäureester aus und erhielt im Ganzen nicht mehr als 3,0 Lacton, was circa 3% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Zur Reinigung dieses Lactons wurde zunächst das Baryumsalz dargestellt.

Zu diesem Zweck wurde zu dem neutralen Körper eine Lösung von reinem Barythydrat in geringem Ueberschuss zugegeben und am Rückflusskühler kurze Zeit gekocht. Es schied sich dabei eine geringe Menge harziger Verunreinigung ab. Nach der Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen des Filtrates blieb ein schwach gelb gefärbter dicker Syrup zurück, der zur Trockne verdampft eine feste glasige Masse zurückliess.

Die gut getrocknete Masse wurde in warmem absoluten Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung über Schwefelsäure zum Verdunsten gestellt.

Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine nahezu farblose glasige Masse zurück.

0,2041 gr bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0806 gr $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{13}H_{17}O_3)_2Ba$.	
Ba = 23,66 %	23,22 %

Die trockene glasige Masse zeigt die merkwürdige Eigenschaft, Wasser, wenn solches vorsichtig tropfenweise zugefügt wird, vollständig aufzusaugen. Die Masse verändert sich dabei und erhält ein krystallinisches Aussehen. Wahrscheinlich nimmt das wasserfreie Salz Krystallwasser auf. In dieser Form ist es in Wasser schwerer löslich, scheidet sich aber aus dieser Lösung erst über Schwefelsäure sehr langsam wieder ab. Leider war die Menge des abgeschiedenen Salzes zu gering, um noch eine Analyse ausführen zu können.

Wird die alkoholische Lösung des Salzes nicht über Schwefelsäure gestellt, sondern in einem verschlossenen Gefäss längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich das Salz allmählich in weissen, flockigen Krystallen ab.

Zur Gewinnung des Lactons wurde die wässerige Lösung des Baryumsalzes mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht und die erkaltete Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Der schwach sauer reagirende Aetherauszug wurde in ätherischer Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium tüchtig durchgeschüttelt, die neutral reagirende ätherische Lösung abgehoben und das nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Lacton im luftverdünnten Raume destillirt.

Unter 15 mm Druck ging es ziemlich constant zwischen 216° und 218° als nahezu farbloses Oel über.

Eine Vertrennung dieses Oeles ergab folgendes Resultat.

0,2106 gr Substanz gaben 0,5828 gr CO_2 und 0,1555 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2$	Gefunden
C = 76,47 %	75,47 %
H = 7,84 %	8,08 %

Nach kurzer Zeit bildeten sich in diesem dicken Oel feine Nädelchen, und bald darauf erstarrte es.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in dieser krystallisirten Verbindung das gesuchte Lacton vorliegt.

Wie man sieht, ist es noch nicht vollkommen rein. Es wurden deshalb Versuche angestellt, es umzukrystallisiren. In Alkohol und Aether waren die Krystalle sehr leicht löslich, in Ligroin löste es sich weniger leicht. Aus einer heissen Lösung in Ligroin schied es sich beim Erkalten in Oeltröpfchen ab.

Bessere Resultate erhoffte ich mit den zwischen Fliesspapier wiederholt gut abgepressten Krystallen. Bei diesem Reinigungsverfahren war jedoch ein ziemlicher Verlust an Substanz unvermeidlich, so dass nur noch eine äusserst geringe Menge der neuen Verbindung zurückgeblieben ist, mit der leider keine weiteren Reinigungsversuche angestellt werden konnten.

Die einmal abgepressten Krystalle schmolzen zwischen 54° und 56°.

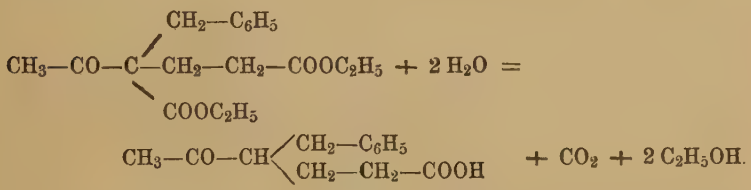
In Wasser von gewöhnlicher Temperatur löste sich das Lacton sehr schwer, leichter in heissem Wasser, und die wässerige Lösung reagirte auch nach dem Erwärmem nach neutral.

Aus der Lösung in heissem Wasser schied sich das Lacton beim Erkalten in feinen Oeltröpfchen ab, die in Eiswasser abgekühlt zu feinen Nädelchen erstarrten.

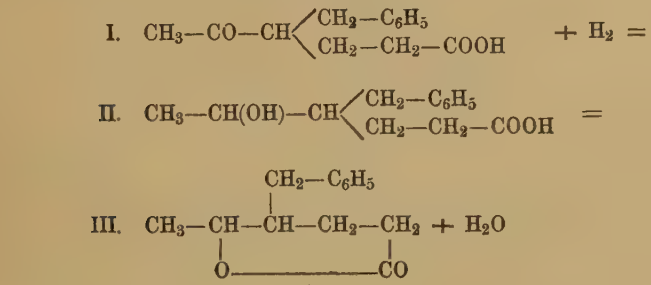
Die Bildung dieses Lactons geht auf folgende Weise vor sich.

Durch Kochen des α-Benzylacetoglutarsäureesters mit verdünnter Salzsäure bildet sich die γ-Benzyl-γ-Acetobuttersäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol.

Wie aus obigen Versuchen ersichtlich, ist es mir nicht gelungen, diese Säure in reinem Zustande zu isoliren.



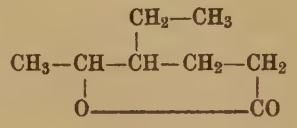
Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung nimmt diese Ketonsäure zwei Wasserstoffatome auf unter Bildung der γ-Benzyl-δ-Oxycapronsäure, die mit verdünnter Salzsäure gekocht ein Molekül Wasser abspaltet unter Bildung ihres Lactons.



Zum Schluss sei es mir gestattet, in aller Kürze die Resultate vorliegender Arbeit zusammenzufassen.

Die von Wolff eingeschlagene Methode zur Darstellung von Lactonen, deren Ring fünf Kohlenstoffatome in sich schliesst, ist auch anwendbar, um zu homologen Lactonen zu gelangen.

Im ersten Theil der vorliegenden Arbeit beschrieb ich die Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumäthylacetessigester und gelangte schliesslich zu dem γ-Aethylcaprodeltalacton, dem unzweifelhaft folgende Constitution zukommt:



Dasselbe ist Caprodeltalacton, in welchem in der γ-Stellung ein Wasserstoffatom durch die Aethylgruppe ersetzt ist.

Die Eigenschaften dieses δ-Lactons stimmen im Wesentlichen überein mit denen des Caprodeltalactons, insbesondere das Verhalten gegen Wasser.

Die wässerige, neutral reagirende Lösung reagirt schon nach kurzem Stehen sauer. Nach 10tägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gehen 30,5% der angewandten Menge Lacton in die γ-Aethyl-δ-Oxycapronsäure über.

Auf Zusatz von kohlensaurem Kalium zu der wässerigen Lösung des γ-Aethylcaprodeltalactons scheidet es sich, ebenso wie das Caprodeltalacton, in Oeltröpfchen ab, die jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch öfteres Umschütteln nach kurzer Zeit verschwinden unter Bildung von Salzen der entsprechenden Oxysäure.

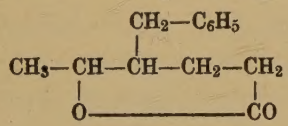
Diese mit dem Caprodeltalacton trotz des höheren Kohlenstoffgehaltes auffallend übereinstimmenden Eigenschaften des γ-Aethylcaprodeltalactons zeigen deutlich, wie erheblich die chemische Natur der Lactone von der grösseren oder geringeren Entfernung der Hydroxylgruppe ihrer entsprechenden Oxysäuren von der Carboxylgruppe abhängig ist.

Wie schon in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, sind die Lactone, deren Ring nur vier Kohlenstoffatome in sich schliesst, gegen Wasser beständiger, wie z. B. schon das Butyrolacton, das das erste Glied dieser Reihe von Lactonen ist. In noch viel höherem Grade beständig sind die γ-Lactone mit höherem Kohlenstoffgehalt.

Im zweiten Abschnitt entwickelte ich die Darstellung des γ-Benzylcaprodeltalactons.

Die Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumbenzylacetessigester ging in nicht so glatter Weise vor sich wie auf den Natriumäthylacetessigester; es ist dies ersichtlich an der geringen Menge Lacton, die erhalten wurde.

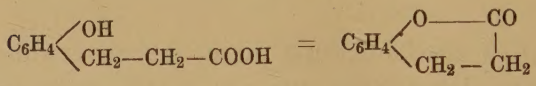
Dem γ-Benzylcaprodeltalacton kommt eine dem γ-Aethylcaprodeltalacton völlig analoge Constitution zu:



Das in der aromatischen Reihe bekannte, sogenannte Melilotsäureanhydrid, das Zwenger[1] durch Destillation der Melilotsäure erhalten hat, zeigt ebenfalls eine analoge Constitution, doch mit dem Unterschiede, dass zwei Kohlenstoffatome des Benzolkerns dem Lactonring angehören.

[1] Annalen, Supplem. 5, 105.

Die Melilotsäure entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung auf Cumarin oder auf Orthocumarsäure und enthält in Folge dessen die Hydroxylgruppe in der Orthostellung; die Hydroxylgruppe befindet sich also auch bei ihr am 4. Kohlenstoffatom, von der Carboxylgruppe an gezählt.



In dem γ-Benzylcaprodeltalacton befindet sich der Benzolkern ausserhalb des Lactonringes d. h. sämmtliche fünf Kohlenstoffatome des Lactonringes gehören einem Kohlenwasserstoff der Sumpfgasreihe an. Der Benzolkern und der Lactonring sind durch eine CH_2-Gruppe mit einander verbunden.

Die Arbeit von Fittig und Hochstetter[1] zeigt nun, dass das Verhalten des Melilotsäureanhydrids gegen Wasser dem der δ-Lactone der Fettsäuren ausserordentlich ähnlich ist, dass also der Eintritt des Sauerstoffatoms des Lactonringes in das Benzol keine wesentlichen Verschiedenheiten im allgemeinen chemischen Verhalten verursacht.

Was das Verhalten des γ-Benzylcaprodeltalactons gegen Wasser betrifft, so lassen sich darüber leider noch keine bestimmten Angaben machen, da ich, wie aus obigen Versuchen ersichtlich, dieses δ-Lacton noch nicht vollständig rein unter Händen hatte.

Weitere Versuche werden darüber entscheiden.

---

[1] Annalen 226, 358.

Lebenslauf.

Ich, Constantin Christ, wurde den 19. Mai 1861 als Sohn des † Fabrikverwalters Christ zu Karlsthal in Hohenzollern geboren.

Den ersten Unterricht genoss ich in der Elementarschule zu Rottenburg am Neckar; daselbst trat ich im Jahre 1870 in die Lateinschule. Vom Herbst 1876 an besuchte ich das Gymnasium zu Ulm, das ich nach Ablauf eines Jahres mit dem Zeugniss behufs der Meldung zum einjährigen freiwilligen Militärdienst verliess.

Ich widmete mich nun der Pharmacie. Nach Absolvirung der Conditionszeit bezog ich im Jahre 1883 die Universität Tübingen, wo ich im Jahre 1885 das pharmaceutische Staatsexamen bestand.

Um mich mit dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich mit dem der Chemie, eingehender zu befassen, begab ich mich im Herbst 1885 nach der Universität Strassburg, welcher ich bis Herbst 1889 als Studirender angehörte.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren Lothar Meyer, Pfeffer, von Reusch, Hüfner, Seubert, Lellmann, sowie Apotheker Mayer in Tübingen; Fittig, Kundt, de Bary, Kohlrausch, Graf zu Solms-Laubach, Stenger, Wolff, Wortmann in Strassburg.

Es sei mir gestattet, genannten Herren meinen Dank auszusprechen.